

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 693.542.4

*Н. Х. БЕЛОУС, С. П. РОДЦЕВИЧ, О. Н. ОПАНАСЕНКО, Н. П. КРУТЬКО,
О. В. ЛУКША, О. Л. ЖИГАЛОВА, А. Д. СМЫЧНИК***ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПАРАФИНОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 14.01.2014)*

Долговечность бетонных конструкций и сооружений при их эксплуатации в грунтовых водах и растворах солей зависит не только от технологии изготовления бетонов, условий их эксплуатации, химического состава цемента и заполнителей, но и в большой степени от вида вводимых в них химических добавок. Один из путей решения проблемы повышения долговечности бетонов – это применение в их составах гидрофобизирующих добавок, которые снижают водопоглощение и способствуют формированию структур пониженной гигроскопичности, водонепроницаемости и высокой коррозионной стойкости [1,2].

В работе [3] выявлены эффекты снижения смачиваемости и скорости капиллярного подсоса влаги в бетонах при добавлении парафиновых эмульсий (ПЭ). Согласно [4,5], введение ПЭ в воду затворения портландцемента (ПЦ) и «объемная» гидрофобизация бетонов является более эффективной по сравнению с защитой парафиновыми покрытиями. Исследования [3] показали, что применение ряда производимых промышленно ПЭ (например, эмульсии «ЭРГОВАКС-60», в которых в качестве эмульгатора используется стеариновая кислота) в составах высокощелочных портландцементных смесей может приводить к разрушению стабилизирующих оболочек парафина и образованию рыхлого продукта, способствующего повышению пористости и снижению прочности бетонов.

В качестве эмульгаторов при синтезе ПЭ для бетонов применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) разветвленной структуры с многочисленными боковыми цепями [4,5], введение которых в ПЦ-системы вследствие «стерического эффекта» снижает склонность парафина к коалесценции и способствует равномерному его распределению в виде тонких, «мозаичных» пленок на поверхности кристаллогидратов. Это приводит к торможению структурообразования и при высокой концентрации ПЭ к увеличению воздухововлечения и пористости бетонов. Для устранения данного негативного эффекта предпочтительней вводить в бетоны комплексные добавки (КД), содержащие ускорители твердения (УТ) [6].

Цель данной работы – получение комплексных парафиносодержащих добавок для портландцементных мелкозернистых бетонов, а также изучение их влияния на удобоукладываемость цементно-песчаных смесей, степень гидрофобизации и набор прочности бетонов.

Известно [5], что наибольшей гидрофобизирующей способностью обладают парафины с плоской слаборазветвленной структурой, обеспечивающие при равномерности распределения высокую степень водонепроницаемости бетонов, а наличие углеводородов с обширными боковыми цепями снижает данный эффект. В связи с этим в состав ПЭ вводили парафины нефтяные технические (ГОСТ 23683–89), представляющие собой смесь твердых углеводородов метанового ряда и дистиллятный гач (ТУ 0255-016-48120848–2004). Неионогенный эмульгатор, который использовался для получения эмульсии, обеспечивает ее высокую стабильность в КД и портландцементных средах с повышенным pH [3,4].

На первой стадии получения КД в высокоскоростном диспергаторе при нагреве (70 °С) смешивали твердый парафин, дистиллятный гач и эмульгатор, получение однородных эмульсий достигалось сочетанием режима перемешивания и последовательности введения в них компонентов. Таким образом, получены ПЭ, которые содержат частицы парафина размером ≤ 1 мкм, характеризуются рН 6,0 и стабильны в течение 2 месяцев.

При выборе вида УТ руководствовались рядом требований к ним: доступностью, стоимостью, отсутствием при их введении коррозии арматуры и бетонов, активностью добавки, выраженной в ее содержании, обеспечивающем максимальный эффект, ее совместимостью с парафинсодержащими компонентами [1]. В качестве УТ в данной работе апробированы соли сильного основания и кислоты: сульфат натрия, нитрат кальция, соли сильного основания и слабой кислоты: поташ, тиосульфат и роданид натрия, а также мочевины. На втором этапе получения КД ускорители смешивали с ПЭ, в результате были получены устойчивые, разбавляемые водой в любом соотношении комплексы, содержащие в качестве УТ мочевины, нитрат кальция или сульфат натрия (рН КД 5,8–6,2, размер частиц парафина ~ 1 –1,2 мкм). Водные растворы поташа или тиосульфата натрия характеризовались более высокими значениями рН, что при их смешивании с ПЭ вызывало коагуляцию парафина, разрушение структуры эмульсий и ухудшение свойств бетонов. ПЭ и КД в количестве 1,0–2,0 мас.% (расчет на сухое вещество) от цемента вводили в воду при затворении бетонов. Для их получения использованы:

- цемент марки ПЦ 500Д 20 (ОАО БЦЗ, г. Костюковичи), полученный по ГОСТу 10178–85, коэффициент нормальной густоты теста (КНГТ) – 0,27 (ГОСТ 310.3), начало схватывания цемента – 125, конец – 240 мин;

- песок П 2 карьера «Крапужино» Логойского района (фракции 0,16–3 мм), модуль крупности – 2,2, средняя плотность зерен – 2650 кг/м³, удельная поверхность – 8,9 м²/кг, водопоглощение – 0,66 %. Массовое соотношение цемента и песка в цементно-песчаных смесях (ЦПС) составляло 1:1,5, водоцементное отношение – 0,41. Параллельно с исследованием добавочных составов испытаны и контрольные ЦПС, которые не содержат добавки.

Побочным эффектом от введения ПЭ является существенная пластификация ЦПС [7,8], в связи с этим по ГОСТу 10181.1 изучена их осадка конуса (ОК) (погрешность определения не превышала $\pm 2,5$ %). После этого ЦПС заливали в кубы (4×4×4 см), которые отверждали на воздухе в нормальных температурно-влажностных условиях (НТВУ) ($T = 20 \pm 2$ °С, относительная влажность ≈ 80 –90%). После отверждения изучали плотность (ГОСТ 12730.1–78), кинетику набора прочности (ГОСТ 10180–90) и специальные свойства бетонов: водопоглощение (ГОСТ 12730.3), коэффициенты водо – и солестойкости. При исследовании кинетики набора прочности бетонов испытания проводили через 1, 3, 7, 28 сут после затворения (коэффициент вариации показателя – $\pm 3,5$ %).

Кинетику водопоглощения бетонов по массе (B_m) исследовали после отверждения в НТВУ (28 сут) по ГОСТу 12730.3–78 с погрешностью – $\pm 2,5$ %.

Коэффициент водостойкости (K_v) рассчитывали как соотношение прочности при сжатии бетонов, выдержанных 28 сут в воде после отверждения в НТВУ, к их прочности сразу после НТВУ (28 сут) по формуле: $K_v = R_{сж} / R_{сж}^0$, где K_v – коэффициент водостойкости, $R_{сж}$ – прочность при сжатии бетонов после 28 сут в воде, МПа, $R_{сж}^0$ – прочность после НТВУ, МПа.

Расчет коэффициента солестойкости ($K_{ст}$) проводили по соотношениям прочности образцов, отвержденных в НТВУ, после 28 сут экспонирования в 10%-ном растворе сульфата натрия к прочности бетонов после 28-суточной экспозиции в воде: $K_{ст} = R_{сж}^1 / R_{сж}^0$, где $K_{ст}$ – коэффициент солестойкости, $R_{сж}^1$ – прочность при сжатии образцов после 28 сут в 10%-ном растворе соли, МПа; $R_{сж}^0$ – после 28 сут в воде, МПа (вариация коэффициентов – $\pm 3,5$ %).

Оценку марки водонепроницаемости проводили по высоте капиллярного поднятия воды при помещении в нее балок размером 40×40×160 мм, отвержденных 28 сут в НТВУ. Замеряли высоту капиллярного поднятия воды (погрешность 0,6 %), затем рассчитывали эффективные радиусы макрокапиллярных сквозных пор, показатели сопротивления проникновению воды и марочную водонепроницаемость бетонов [9].

Использование эмульсий в ЦПС приводит к некоторой пластификации, однако этот эффект выражен слабо, а основные функции добавки – ее гидрофобизирующее действие. Пластификация ЦПС при введении до 1 % ПЭ (ОК увеличивается при этом на 13–20 %) обусловлена адсорбцией парафина в виде мозаичных, сетчатых пленок и проявлением в ЦПС смазывающего действия [2]. Несмотря на некоторый рост интегральной пористости бетонов, воздухововлечение не снижает их проницаемость и прочность, а вносит позитивный вклад в формирование мелкодисперсных структур, пластификацию смесей и морозостойкость бетонов [7, 8]. При использовании мелкодисперсного заполнителя, интенсификации перемешивания ЦПС и введении более 1 % ПЭ в пластификацию вносит вклад фактор воздухововлечения. Этот структурно-механический параметр обусловлен формированием небольших условно-замкнутых воздушных включений, раздвигающих зерна заполнителя. Содержание воздуха в ЦПС определяли по методике [10], кроме того, о его величине судили по плотности (ρ) и прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) отвержденных бетонов (рис. 1). В бездобавочных ЦПС величина воздухововлечения составляла 3,0–3,3 %, при введении до 1 мас.% ПЭ она увеличивалась до 7,2–7,4 %, а 2 мас.% ПЭ – до 8–8,2 %. Средняя величина ρ бетонов при содержании ПЭ – 1 мас.% снижалась на 3–4 % по сравнению с контролем, что, однако, не приводило к ухудшению их прочностных показателей (рис. 1, кривая 2). При добавлении до 2 мас.% ПЭ ОК увеличивалась на 20–27 %, при этом ρ бетонов снижалось на 6–8 %, что способствовало резкому уменьшению прочности в 1,5 раза (рис. 1, кривая 1).

При использовании в бетонах КД с мочевиной или сульфатом натрия зафиксирован дополнительный синергетический пластифицирующий эффект (ОК увеличивается на 28–30 %), позволяющий уменьшать расход воды без ухудшения растекаемости ЦПС и дополнительно повышать ρ и $\sigma_{сж}$ бетонов. Даже при том же в/ц, как в контрольных составах, введение добавок мочевины и сульфата натрия способствует снижению объема вовлеченного воздуха и уплотнению структуры бетонов до ρ контрольных образцов.

Результаты изучения прочности бетонов позволяют сделать вывод о совместимости различных видов УТ с парафиновыми эмульсиями (рис. 2, а, б). Механизм ускорения твердения бетонов различен, он обусловлен формированием в них комплексных солей, ростом растворимости промежуточных и конечных фаз ПЦ-системы, увеличением скорости зародышеобразования, химическим взаимодействием ускорителя с компонентами клинкера или другими факторами. На рис. 2, а представлены результаты изучения кинетики твердения бетонов с КД, содержащими

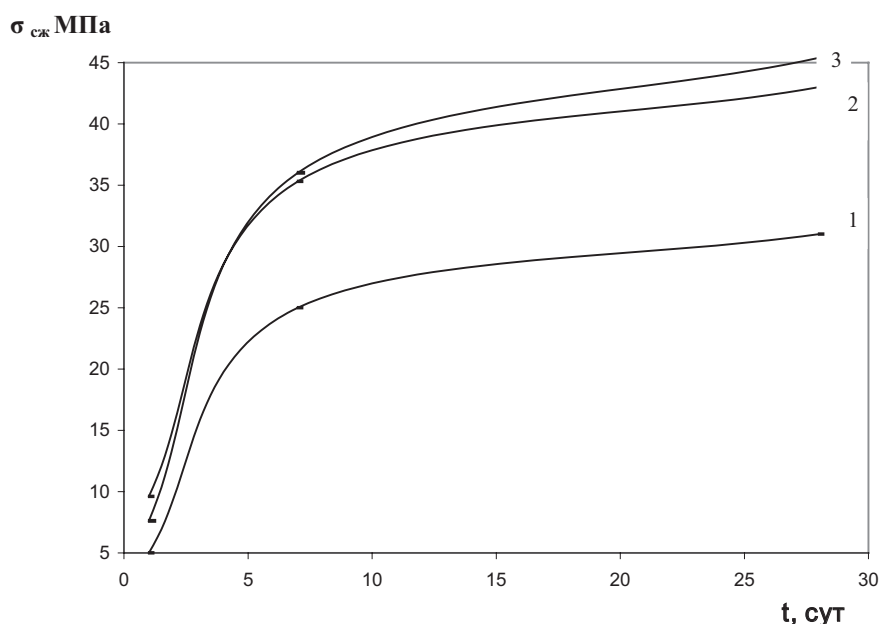


Рис. 1. Кинетика набора прочности контрольного состава бетона (3) и бетонов, содержащих ПЭ в количестве 2 мас.% (1), 1 мас.% (2)

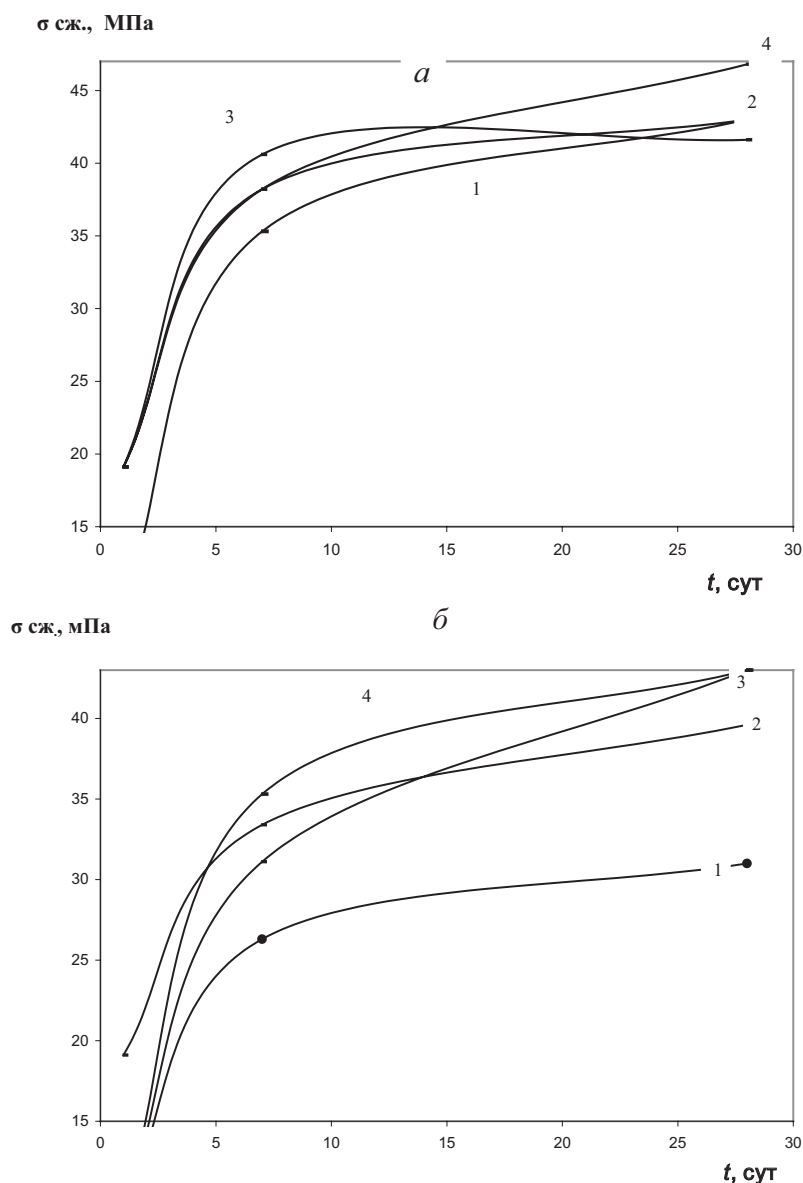


Рис. 2. Кинетика набора прочности бетонов: *а* – содержащих 1 мас.% ПЭ (1), 1,6 мас.% КД с мочевиной (2), сульфатом натрия (3), нитратом кальция (4); *б* – содержащих 1 мас.% ПЭ (4), 1,6 мас.% КД с тиосульфатом натрия (1), поташом (2), смесью роданида и тиосульфата натрия (3)

мочевину, сульфат натрия, нитрат кальция. Эти добавки способствуют особенно эффективному росту прочности бетонов на ранних стадиях твердения. В отличие от них введение поташа, тиосульфата натрия приводило к разрушению защитной оболочки эмульсий, разрыхлению структуры бетонов и снижению их прочностных показателей (рис. 2, б).

При исследовании кинетики изменения водопоглощения (B_m) бездобавочных бетонов установлено, что наиболее высокие темпы роста B_m наблюдались до 3 сут экспонирования в воде, затем за счет ее капиллярного подсоса фиксируется некоторое снижение B_m (рис. 3, а, кривая 3). В добавочных составах B_m имеет высокую скорость роста до 1 сут экспонирования, после чего кинетические кривые водопоглощения выходят на плато (рис. 3, а, кривые 1, 2). Использование 1 % ПЭ снижает интегральную величину B_m в 2–3 раза по сравнению с контрольными составами (рис. 3, а, кривая 1), а 2 % ПЭ усиливает эффект гидрофобизации (рис. 3, а, кривая 2). В работе [11] методами оптической микроскопии и ртутной порометрии также подтвержден факт снижения циркуляции влаги в бетонах в результате формирования мелкодисперсных портландцементных структур с преимущественно закрытыми порами небольшого диаметра. Ход кривых ($B_m - t$)

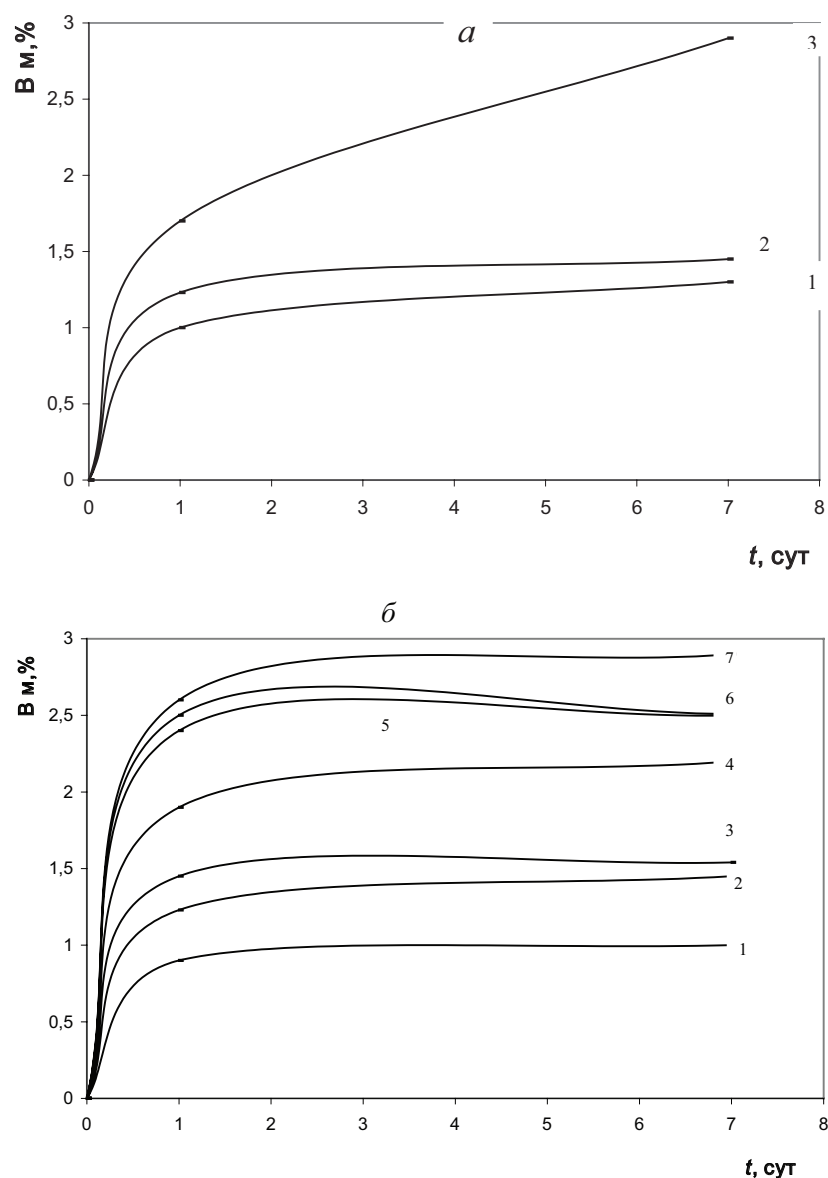


Рис. 3. Кинетика водопоглощения ($B_m, \%$) бетонов: *a* – контрольного состава (3), содержащих 1 (2), 2 мас.% ПЭ (1); *б* – содержащих 1 мас.% ПЭ (2), 1,6 мас.% КД с сульфатом натрия (1), мочевиной (3), тиосульфатом натрия (4), нитратом кальция (5), смесью роданида и тиосульфата натрия (6), поташом (7)

бетонов, содержащих КД, не отличается от кривых бетонов с эмульсиями, а результаты изучения кинетики водопоглощения бетонов с разными КД коррелируют со значениями их плотности и прочности при сжатии. Наилучшими гидрофобными свойствами, как и повышенной плотностью и прочностью, характеризуются бетоны с КД, содержащими сульфат натрия и мочевины (рис. 3, б, кривые 1, 3), а низкопрочные бетоны рыхлой структуры, в состав которых входят тиосульфат натрия или поташ, имеют высокие значения B_m (рис. 3, б, кривые 4, 6, 7).

Был проведен расчет эффективного радиуса макрокапиллярных сквозных пор, показателя сопротивления проникновению воды, марки по водонепроницаемости бетонов [9]. В результате установлено, что при марке водонепроницаемости контрольных бетонов – W6, бетоны, содержащие ПЭ и КД, характеризовались маркой W12–W16.

В таблице приведены значения коэффициентов водо- и солестойкости бетонов с ПЭ и КД. В отличие от контрольных, при экспонировании добавочных бетонов в воде наблюдается продолжение гидратационного твердения, которое приводит к росту $\sigma_{сж}$, а K_B в большинстве соста-

вов превышает 1. При испытаниях в растворе соли также фиксируется общая тенденция роста $\sigma_{сж}$, обусловленная кольматацией крупных пор кристаллами соли и труднорастворимыми продуктами твердения и уплотнением структуры бетонов. Наилучшие характеристики при этом наблюдались в бетонах, содержащих КД на основе парафиновой эмульсии и мочевины.

Свойства бетонов, содержащих ПЭ и КД

Добавка	Содержание, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа, 28 сут, НТВУ	$\sigma_{сж}$, МПа, 28 сут, вода	$\sigma_{сж}$, МПа, 28 сут, соль	K_v	$K_{ст}$
—	—	2,3	45,0	36,0	31,5	0,8	0,7
ПЭ	1	2,2	43,0	42,6	46,9	0,9	1,1
ПЭ	2	2,15	30,6	36,0	40,9	1,2	1,1
КД с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,6	2,23	46,0	43,0	48,0	0,9	1,0
КД с Na_2SO_4	1,6	2,3	41,0	43,0	43,5	1,1	1,0
КД с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,6	2,25	43,0	44,9	49,7	1,0	1,1
КД с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,6	2,15	31,0	33,0	34,4	1,1	1,0
КД с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + Na CNS	1,6	2,18	40,6	38,2	40,0	0,9	1,1
КД с K_2CO_3	1,6	2,16	39,6	36,8	40,2	0,9	1,1

Литература

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. М., 1998.
2. Хигерович М. И., Байер В. Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М., 1979.
3. Сивков С. П., Даулетбаева С. Ш. // Строит. материалы. 2010. № 11. С. 18–20.
4. Главина С. Ш. Цементные растворы и бетоны с добавками модифицированных парафиновых дисперсий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012.
5. Махин Д. Ю. Разработка способа получения эмульсий на основе промышленных нефтяных восков и их использование в строительных растворах и бетонах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013.
6. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М., 1978.
7. Рамачадран В. С., Фельдман Р. Ф., Каллепарди М. Добавки в бетон / Под ред. А. С. Болдырева, В. Б. Ратинова. М., 1988.
8. Патент 2061664 Россия. Паста для внутренней гидрофобизации бетона и пластификации бетонных и растворных смесей / П. Н. Курочка, С. И. Быкадоров, О. Р. Попов.
9. Королев А. С. // Технология бетонов. 2008. № 12. С. 48–50.
10. Блэнкс Р., Кеннеди Г. Технология цемента и бетона. М., 1982. С. 200–201.
11. Соловьев В. И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. Алма-Ата, 1990. С. 41–52.

*N. H. BELOUS, S. P. RODTSEVICH, O. N. OPANASENKO, N. P. KRUT'KO, O. V. LUKSHA,
O. L. ZHIGALOVA, A. D. SMYCHNIK*

THE EFFECT OF COMPOSITE PARAFFINE-CONTAINING ADDITIVES ON PROPERTIES OF SMALL-GRAIN PORTLAND CEMENT CONCRETES

Summary

The composition of complex hydrophobic plasticizer for portland cement concretes has been developed on the basis of wax-bearing emulsion and the hardening accelerator, and its behavior in portland cement mixtures has been studied.